

## 特許公報

昭52-39672

⑤Int.Cl<sup>2</sup>C 08 F 8/48  
C 09 J 3/14

識別記号 ⑥日本分類

26(3)F 1  
24(5)B 621

府内整理番号 ⑦公告 昭和52年(1977)10月6日

6779-45  
6970-48

発明の数 1

(全 4 頁)

1

2

## ⑧環化ゴムの製造方法

⑨特 願 昭49-84964  
 ⑩出 願 昭49(1974)7月23日  
 公開 昭51-12892  
 ⑪昭51(1976)1月31日  
 ⑫發明者 安井誠明  
     茨木市桑田町2の1  
   同 日野稔  
     豊中市曾根東町2の11  
   同 鈴木幸雄  
     高槻市玉川1の26  
 ⑬出願人 住友化学工業株式会社  
     大阪市東区北浜5の15  
 ⑭代理人 弁理士 沢浦雪男

## ⑮特許請求の範囲

1 数平均分子量500から5000未満の、  
 共役ジオレフインの重合体又は重合単位として共  
 役ジオレフインを30モル%以上含む共重合体を  
 有機溶剤中酸触媒を用いて環化する際ににおいて、  
 (A) 数平均分子量5000以上で、かつ前記共  
 役ジオレフインの重合体又は共重合体とは異種  
 の共役ジオレフイン重合体又は共重合体、

(B) 数平均分子量1000以上の、共役ジオレ  
 フインを重合単位として30モル%未満含むか  
 又は全く含まない重合体  
 で示される重合体(A)及び(B)のうち少なくとも一種  
 以上の重合体を共存せしめる事を特徴とする環化  
 ゴムの製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は環化ゴムの製造方法に関する。更に詳  
 しくは数平均分子量500から5000未満の  
 共役ジオレフインの重合体又は重合単位として共  
 役ジオレフインを30モル%以上含む共重合体を  
 有機溶剤中、酸触媒を用いて環化する際に、  
 (A) 数平均分子量5000以上の共役ジオレフ

イン重合体又は共重合体、

(B) 数平均分子量1000以上の、共役ジオレ  
 フインを重合単位として30モル%未満含むか  
 又は全く含まない重合体  
 で示される重合体(A)及び(B)のうち少なくとも一種  
 以上の重合体を共存せしめる事を特徴とする環化  
 ゴムの製造方法に関する。

天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエンな  
 どを濃硫酸、四塩化錫などの酸触媒を用いて環化  
 ゴムに異性化させることは古くから知られている。  
 現在、天然ゴムを四塩化錫、濃硫酸で環化した環  
 化ゴムがポリエチレン、ポリプロピレンなどのボ  
 リオレフイン用印刷インキ、塗装用ペイントなど  
 に用いられている。しかしながら、天然ゴムを原  
 料としている為に、溶解工程が繁雑であり、又ゲ  
 ル化の危険性もあつて、非常に高価である。その  
 塗膜性能としてポリオレフインに対する接着性が  
 充分でなく、又塗膜の可とう性も不足して、  
 可塑剤と併用することが必要であつて、その為に  
 接着性、耐熱性の低下をきたしていた。このよう  
 な欠点を有する環化ゴムであるがポリオレフイン  
 ことに未処理ポリオレフインに対して、接着性に  
 おいて、これに代わるべきものが現状で  
 あつた。

一方、本発明者は安価な環化ゴムの製造法と  
 して低分子量ポリブタジエンを環化する方法に到  
 達した(特願昭48-26391)が、こうして  
 得られた環化ゴムは可とう性の点で今一つ充分で  
 なく、これを改善するために、例えば、エチレン、  
 30 酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソ  
 ブレン、エチレン・プロピレンゴム、ブチルゴム、  
 クロルスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチ  
 レンなどの高分子量の重合体をブレンドして見た  
 が、一般に相溶性が悪く、均一な溶液を形成せず、  
 かつ塗膜性能は改善されなかつた。又、液状ポリ  
 ブタジエン、同マレイン化物あるいはジオクチル  
 フタレートなどの低分子量可塑剤も相溶性が悪か

つたり、可とう性が改善できても粘着性を有するなど、有効な可塑剤は見い出せなかつた。

本発明者らは、さらに検討を重ねた結果、数平均分子量500から5000未満の共役ジオレフインの重合体又は共重合体（以下低分子量ポリジエンと呼ぶ）を環化する際に高分子量の重合体を共存させることにより可とう性、接着性に優れた環化物が得られることに到達したのである。一般に低分子量ポリジエンはその環化物に比べ、他の重合体との相溶性が良好であるので、環化ポリジエンと相溶しない重合体と均一な溶液を形成できる。これに酸触媒を加えて環化すると均一に溶解する生成物が得られ、かつ、これらは従来の環化ゴムよりも接着性、可とう性に優れていることが判明した。即ち、本発明は低分子量ポリジエンを環化させる際に、該ポリジエン溶液に溶解する高重合体を共存させ、一種の高分子間反応を同時に起させ優れた環化物を得ることにある。

本発明に用いられる低分子量ポリジエンとは、数平均分子量500から5000にして、ブタジエン、イソブレン、1・3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエンの重合体又はそれらの共重合体、あるいは30モル%以上のこれらの共役ジエンと70モル%以下のビニルモノマーとの共重合体であつて、通常、ラジカル重合、カチオン重合、配位重合、アニオン重合などにより得られるが、数平均分子量5000以上の高重合体、例えば、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、天然ゴムなどを解重合することによつても得られる。これらの重合体中には環化異化するところのエチレン性二重結合を有しているが、そのミクロ構造は問わない。例としてポリイソブレンについていえば、シス-1・4構造、トランス-1・4構造、1・2-構造、3・4-構造があげられるが、これらの含む割合は特に限定されない。又は、多少の化学的変性を施したもの、例えばビニルモノマーのグラフト体、水素添加体、ハロゲン付加体などでもよい。数平均分子量は500から5000であつて、通常液体ないし、半固体である。数平均分子量が500以下の重合体では環化物が固体になりにくく、又生成物の可とう性が低下する。数平均分子量を5000以上にすると反応中のゲル化が起りやすくなる為に、反応溶液中の重合体濃度を落さなければならず、

作業性の点からも好ましくない。

共存させる重合体(A)及び(B)とは上記低分子量ポリジエンの有機溶剤の溶液に可溶なものであつて、かつ環化反応を著しく阻害する官能基を有していないことが望ましい。重合体(A)のように、それ自身も環化異性化を行なうものでもよいし、重合体(B)のように殆んど行なわないものでもよい。

重合体(A)とは共役ジオレフインの重合体又は共役ジオレフインを30モル%以上含む重合体であつて、前記溶解性のほかには特に限定しないが、例として挙げれば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、天然ゴム、グツタベルカ、ステレン・ブタジエンゴムなどが挙げられる。これらの重合体は酸触媒によりそれ自身環化して樹脂状になり、又、一般に分子量も低下するので、数平均分子量5000以上であることが望ましく、それ以下では可とう性改善の効果が認められなくなる。

重合体(B)とは、前記溶解性を有し、共役ジオレフインを全く含まないか又は全重合単位の30モル%未満含み、一般にはビニルモノマーの重合体もしくは共重合体であつて、数平均分子量は10000以上である事が望ましい。特に限定はしないが、例示するならば、アタクチックポリブロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ステレン共重合体、ポリブチレン、ブチルゴム、エチレン・プロピレン・ターポリマー（EPDM）、塩素化ブチルゴムなどが挙げられる。環化反応の際には、この成分の分子量の低下は著しくないので数平均分子量10000以上であれば可とう性改善の効果が認められ、これ以下では一般に認められない。重合体(A)及び(B)を共存させる割合は、用いる重合体により異なり、特に限定できないが、その効果を出すためには前記低分子量ポリジエン100重量部に対し1重量部以上が望ましく、低分子量ポリジエンとの相溶性、経済性、粘度等の作業能率の点から、100重量部以下が望ましい。又、二種類以上の重合体を低分子量ポリジエンと共に存させてよい。

本発明において、酸触媒とは通常ポリジエンの環化に用いられるプロトン酸、ルウイス酸、カチオン発生剤であつて、例えば、硫酸、クロル硫酸、過塩素酸などの無機酸、五酸化リンなどの酸化物、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリ

クロル酢酸などの有機酸又はそのハロゲン化物、三ふつ化ホウ素、塩化アルミニウム、有機アルミニウムハライド、四塩化錫、四塩化チタンなどのハロゲン化物又はそのエーテラートなどのコンプレックスであつて、一種又は二種以上使用する。又はこれらにハロゲン化水素ないし有機ハロゲン化物を共存させてもよい。その使用量は用いる触媒及び重合体により異なるが、一般には全重合体の0.001ないし0.5重量比使用する。

反応は、特に限定しないが、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルムなどの有機溶剤中で不活性ガス雰囲気下又は密閉された容器中で通常室温ないし250℃で所定時間攪拌する。反応終了後、触媒を水洗等の手段で除去し、溶剤を留去するが、大量のメタノールなどの非溶剤中に再沈殿することにより生成物を得ることができる。又、反応液をそのまま非溶剤中に激しく攪拌しながら加え、再沈殿と触媒除去を同時に行なうこともできる。また触媒によつては、濃アルカリなどにより触媒を不活性化して特に除去せずそのまま溶媒を溜として生成物を得ることも可能である。

低分子量ポリジエンと共存させる重合体は反応系中に同時に添加してもよいし、一方を先に反応させ、のちに他方を中途に加えてもよい。

一般に二重結合を有する重合体において、二重結合の定量はハロゲンの付加を利用するが、環化物の場合には水素とハロゲン原子との置換反応が起り不正確となるので、本発明においてはブロードィング・オブ・ザ・ロイヤル・ソサイエティ・A、第273巻、345ページに掲載された方法により二重結合を定量し、原料の重合体混合物と生成環化物の定量値の差を前者で除したものを環化率とし、反応の進行の目安とした。本発明では固体の環化物を得ることが目的があるので、反応液を隨時とり出して熱風乾燥したのち指触により反応の進行具合を確認することができる。原料重合体により、又その混合比により異なるが環化率は一般には30%ないし80%にとどめることが望ましい。低すぎると液状ないし粘着性を有し、かつポリオレフィンに対する接着性が良くなく、又高すぎると可とう性に欠ける。

このようにして合成された環化ゴムは有機溶剤に均一に溶解し、かつポリオレフィンに対する接

着性は良好で、可とう性も優れていた。

以下、実施例、参考例、試験例をもつて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 5 実施例 1

数平均分子量2970でシス-1・4構造85%、トランス-1・4構造14%、1・2-構造1%、かつウイス法ヨウ素価451の液状ポリブタジエン10gとエチレン・プロピレン共重合体(モンテカチーニ・エジソン社製デュートラルCO-054)1gを100ccのキシレンに溶解し、塩化アルミニウム0.3gを加え、2時間窒素雰囲気下攪拌しながら100℃に保つた。2%の水酸化ナトリウム水溶液50ccを加え、よく攪拌したのち水層を分離し、大量のメタノール中に沈殿させた。淡黄色の粉末が得られ、このものの環化率は60%で、30℃、トルエン中での極限粘度は0.44dl/gであった。又、このものをトルエンに溶解すると黄橙色透明な均一溶液となつた。

#### 20 実施例 2

数平均分子量14000で、シス-1・4構造84%、トランス-1・4-構造14%、3・4-構造2%でウイス法ヨウ素価が365のポリイソブレン10gとブチルゴム(ポリサー社製ポリサーブチル101)1gをキシレン200ccに溶解し、p-トルエンスルホン酸0.5gを加え3時間還流させた。反応終了後50ccの2%水酸化ナトリウムを加え、よく攪拌したのち水層を分離したのち、大量のメタノール中に再沈殿し、その結果淡黄色の粉末が得られ、このものの環化率は46%、トルエン中30℃における極限粘度は0.40dl/gであった。

#### 実施例 3

数平均分子量1170、トランス-1・4構造35%、1・2-構造86%、ウイス法ヨウ素価420の液状ポリブタジエン10g及びポリイソブレンゴム(日本ゼオン製ニッポールIR-2200)2gをトルエン100ccに溶解し、さらに三ふつ化ホウ素エーテラート0.5ccを加え密閉下120℃において1時間攪拌した。反応終了後1ccのアンモニア水と水50ccを加え、よく攪拌した後水層を分離し、油層を大量のメタノール中に添加し、再沈殿した。やはり淡黄色粉末が得られた。ウイス法で求めた環化率は69%、極

7

限粘度は 0.25 dl/g であつた。

実施例 4

実施例 1 のエチレン・プロピレン共重合体の代りに塩素化ブチルゴム（エツソ社製エツソブチル HT-1066）を用いた外は全て同様に反応し得た。環化率は 7.0.9%、極限粘度は 0.22 dl/g であつた。

実施例 5

実施例 1 のエチレン・プロピレン共重合体の代りに E P D M (住友化学製エスブレン 501) を用いた外は全て同様に反応した。環化率は 6.3.4%、極限粘度は 0.43 dl/g であつた。

実施例 6

実施例 1 のエチレン・プロピレン共重合体の代りにイソブレンゴム（日本ゼオン製ニッポール IR-2200）を用いた外は同様に反応させた。環化率は 5.9.1%、極限粘度は 0.33 dl/g であつた。

参考例 1

塩化アルミニウム 0.3 g と実施例 1 に用いた液状ポリブタジエン 10 g、キシレン 100 cc を混合し、100°C に保ち、4 時間攪拌し、実施例 1 と同様の処理をして環化率 7.2%、極限粘度 0.20 dl/g の淡黄色粉末を得た。

参考例 2

実施例 2 の液状ポリイソブレン 10 g をキシレン 120 cc に溶解し、p-トルエンスルホン酸 0.5 g を加え、窒素雰囲気下 2.5 時間還流したのち実施例 2 と同様な後処理を行ない、淡黄色粉末を得た。

8

得た。環化率は 4.0.8%、極限粘度は 0.25 dl/g であつた。

(ポリオレフィンフィルム塗付試験例)

上述のように合成した環化ゴムを市販環化ゴム（精工化学製サーモライト P）と共に未処理高密度ポリエチレンフィルム（P E）、ポリプロピレン・キャストフィルム（P P）に 20% トルエン溶液をバーコーター No.5 を用いて塗付し、そのセロテープ試験（塗膜にセロテープを貼付し、それをはがす時の塗膜の剥離状態を比較する）、耐モミ性を比較した。結果を下表に示す。なお表中の性能を示す指標は優 > 良 > 可 > 不可の順である。

サンプル	接 着 性		耐モミ性	
	P E	P P	P E	P P
実施例 1	可	良	可	良
" 2	可	良	良	良
" 3	良	優	良	良
" 4	可	良	可	良
" 5	良	可	良	優
" 6	優	良	可	良
参考例 1	可	優	不可	可
" 2	優	優	不可	可
市販品	不可	良	不可	良

以上の結果から本発明の効果は明らかである。

**<Publication No. JP-A No.52-39672>**

**Title "Method of Manufacturing Cyclized Rubber"**

**Claims**

1. A producing method of a cyclized rubber, wherein at least one of the polymer of the following polymer (A) and (B) is comprised simultaneously at the time of cyclizing a conjugated diolefin polymer or a copolymer having conjugated diolefin of 30 mol % or more as a polymer unit having a number average molecular weight of 500 to less than 50,000, using an acidic catalyst in an organic solvent:

(A) a conjugated diolefin polymer or a copolymer which has a number average molecular weight of 50,000 or more and which is different from said conjugated diolefin polymer or said copolymer; and

(B) a polymer having a number average molecular weight of 10,000 or more which either contain or not contain conjugated diolefin of 30 mol % or more as a polymer unit.

**Column 3 line 36 to column 4 line 1**

... Alternately, it [the conjugated diolefin polymer or copolymer (added by the translator)] may be a substance chemically modified to some extent, such as a graft body of a vinyl monomer, a hydrogen-added body or a halogen-added body. The number average molecular weight thereof is 500 to 50,000 and it is normally in a liquid or semisolid state. A cyclized product of a polymer having a number average molecular weight of less than 500 is less likely to be a solid and flexibility of the product material generated therefrom is decreased. When a number average molecular weight is made 50,000 or more, gelatification is easily caused during its reaction so that polymer density in the reaction solution needs to be lowered and it is not preferable also from the view point of processability.